

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-007751

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl.

C08F290/06

C08F290/06

C09D 4/02

C09D163/10

C09D175/14

C09J 4/02

C09J163/10

C09J175/14

G11B 7/24

G11B 7/24

G11B 7/24

(21)Application number : 08-184302 (71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1996 (72)Inventor : TOKUDA KIYOHISA
YOSHIDA KENJI
ISHII KAZUHIKO
YOKOSHIMA MINORU

(54) RESIN COMPOSITION, ITS CURED ITEM, AND ITS ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. which is excellent in resistances to heat and thermal shock and is suitable for an optical disk compsn, by compounding an epoxy (meth)acrylate of a urethane (meth)acrylate with a (meth)acrylic ester of trimethylolactane.

SOLUTION: This compsn, contains an epoxy (meth)acrylate or a urethane (meth)acrylate (A), a (meth)acrylic ester of trimethylolactane (B), and optionally a photopolymerization initiator (C) and can be cured with an energy ray such as an X-ray, an electron beam, or ultraviolet rays. Ingredient C is compounded in the case of curing with ultraviolet rays but not in the case of an X-ray or an electron beam. Pref. the compounding ratio of ingredients A:B:C is 5-85wt.%, 15-95wt.%, 0-30wt.%, the sum being 100wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of

rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 7 7 5 1

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 1 月 1 3 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F290/06	MRX		C08F290/06	MRX
	MRV			MRV
C09D 4/02	PDR		C09D 4/02	PDR
163/10	PDY		163/10	PDY
175/14	PDZ		175/14	PDZ
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平 8 - 1 8 4 3 0 2
(22) 出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 6 月 2 6 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 4 0 8 6
日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号
(72) 発明者 徳田 清久
埼玉県浦和市沼方 2 6 3
(72) 発明者 吉田 謙司
埼玉県与野市上落合 1 0 3 9
(72) 発明者 石井 一彦
埼玉県川越市伊勢原町 4 - 1 0 - 5
(72) 発明者 横島 実
茨城県取手市井野台 4 - 6 - 3 2

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、その硬化物及び物品

(57) 【要約】

【課題】 耐熱水性、耐ヒートショック性に優れ、光ディスク用組成物に適する樹脂組成物、その硬化物及び物品を提供する。

【解決手段】 エポキシ (メタ) アクリレート及び／又はウレタン (メタ) アクリレート (A)、トリメチロールオクタンの (メタ) アクリル酸エステル (B) 及び任意成分として光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする樹脂組成物、その硬化物及び物品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】エポキシ（メタ）アクリレート又はウレタン（メタ）アクリレート（A）、及びトリメチロールオクタン（メタ）アクリル酸エステル（B）を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする請求項 1 の樹脂組成物。

【請求項 3】請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項 4】請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物の硬化物からなる層を有する物品。

【請求項 5】物品が光ディスクである請求項 4 の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂組成物、特に光信号を高速、高密度に記録、再生する光ディスク記録媒体用溝材、オーバーコート剤、接着剤等の光ディスク用に好適なエネルギー線硬化性樹脂組成物、その硬化物及び物品に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、民生用の光ディスクの材料としては、ポリカーボネート樹脂やメチルメタクリレート樹脂が使用されている。又、2，2-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパンとスチレン等の単量体からなる光ディスクの材料も提案されている。産業用の光ディスクとしては、長期信頼性等の品質要求のため無機ガラスを基材としたディスクの開発も行なわれており、同時にガラス基材用の溝材の開発も進められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】産業用の光ディスクは、長期信頼性が要求されるため、溝材に対する特性として、耐熱水性、耐ヒートショック性、高い硬度、透明性等の優れた品質が要求されている。従来、紫外線硬化型樹脂組成物としては、多くの組成物が知られているが、上記の特性を十分に満たす組成物は今日まで、見い出されていないのが実状である。特開昭 59-71317 号公報には、ガラスを基材とした光ディスク用の光硬化型接着性組成物が提案されている。この組成物は、2-エチル-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の分子中に OH 基を持ったモノ（メタ）アクリレートを主成分としており、溝材として使用するには、耐熱水性や硬度等が不十分であり、不向きである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の問題を解決するため、本発明者らは鋭意研究の結果、紫外線により硬化が速く、耐熱水性、耐ヒートショック性、硬度の優れた、特に光ディスク用組成物に適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、

（1）エポキシ（メタ）アクリレート又はウレタン（メ

タ）アクリレート（A）及びトリメチロールオクタン（メタ）アクリル酸エステル（B）を含有することを特徴とする樹脂組成物、（2）光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする（1）の樹脂組成物、（3）

（1）又は（2）の樹脂組成物の硬化物、（4）（1）又は（2）の樹脂組成物の硬化物からなる層を有する物品、（5）物品が光ディスクである（4）の物品、に関する。

【0005】本発明の樹脂組成物には、必須成分としてエポキシ（メタ）アクリレート又はウレタン（メタ）アクリレート（A）とトリメチロールオクタン（メタ）アクリル酸エステル（B）を、任意成分として光重合開始剤（C）を含有する。エポキシ（メタ）アクリレートとウレタン（メタ）アクリレートは、単独で使用してもよく、又併用してもよい。本発明の樹脂組成物はエネルギー線硬化性の樹脂組成物である。エネルギー線としては、例えば X 線、電子線、紫外線等があげられる。本発明の樹脂組成物を紫外線硬化性の樹脂組成物として使用する場合は、光重合開始剤（C）を使用する。X 線や電子線で硬化させる場合は、光重合開始剤（C）は使用しなくてもよい。

【0006】本発明の樹脂組成物に使用するエポキシ（メタ）アクリレートはエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応物である。ここで使用されるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェニルジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、脂肪族又は脂環状オレフィンのエポキシ化物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ロジン等があげられる。

【0007】本発明の樹脂組成物に使用するウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えばポリオール化合物（a）と有機ポリイソシアネート（b）と水酸基含有（メタ）アクリレート（c）との反応物があげられる。ポリオール化合物（a）としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1，6-ヘキサンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1，4-ジメチロールベンゼン、1，4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスフェノール A ポリエトキシジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のジオール類、これらジオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、ダイマー酸等の二塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記ジオール類と前記二塩基酸又はこれらの酸無水物類と ϵ -カプロラクトンとの反応物であるポリカプロラクトンポリオール類、ポリカ

ーポネートポリオール類等を挙げることができる。有機ポリイソシアネート (b) としては、例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2', 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0008】水酸基含有 (メタ) アクリレート (c) としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとε-カプロラク톤の反応物、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

【0009】このウレタン (メタ) アクリレートは、例えばポリオール化合物 (a) と有機ポリイソシアネート (b) とを反応させた後、水酸基含有 (メタ) アクリレート (c) を反応させることにより得ることができる。ポリエステルジオール (a) と有機ポリイソシアネート (b) との反応は、ポリエステルジオール (a) の水酸基 1 当量に対して、有機ポリイソシアネート (b) のイソシアネート基 1. 1~2. 5 当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは 1. 3~2. 0 当量である。反応温度は、70~100℃が好ましく、反応時間は、5~20 時間程度が好ましい。次にポリエステルジオール (a) と有機ポリイソシアネート (b) との反応物 (I) と水酸基含有 (メタ) アクリレート (c) を反応させる。反応物 (I) のイソシアネート基 1 当量に対して、水酸基含有 (メタ) アクリレート (c) の水酸基 0. 95~1. 5 当量を反応するのが好ましく、特に好ましくは 1. 0~1. 1 当量である。反応温度は、60~100℃が好ましく、反応時間は、5~20 時間である。反応中、重合を防止するために重合禁止剤 (例えば、p-メトキシフェノール、メチルヒドロキノン等) や、反応を促進するための反応触媒 (例えば、ジ-n-ブチルスズ等) を使用することもできる。

【0010】本発明に使用される (メタ) アクリル酸エステル (B) は、公知の方法により、例えば、トリメチロールオクタンと (メタ) アクリル酸を p-トルエンスルホン酸又は硫酸等のエステル化触媒及びヒドロキノン等の重合禁止剤の存在下に、好ましくは 70~130℃の温度で反応させることにより得ることができる。特に好ましい (メタ) アクリル酸エステル (B) としては、例えばトリメチロールオクタントリアクリレートが挙げられる。

【0011】本発明では任意成分として光重合開始剤

(C) を使用する。光重合開始剤 (C) の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジルジメチルケタール、ミヒラーズケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンゾイルエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、o-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、ベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォノプロパン-1-オン等が挙げられる。かかる光重合開始剤 (C) は、一種あるいは二種以上を混合して使用することができる。

【0012】本発明で使用するエポキシ (メタ) アクリレート又はウレタン (メタ) アクリレート (A) の使用量は、本発明で使用する (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分の総量に対し、好ましくは 5~85 重量%、より好ましくは 10~80 重量%、更に好ましくは 10~50 重量%であり、(メタ) アクリル酸エステル (B) の使用量は好ましくは 15~95 重量%、より好ましくは 20~90 重量%、更に好ましくは 25~80 重量%であり、光重合開始剤 (c) の使用量は好ましくは 0~30 重量%、より好ましくは 1~20 重量%、更に好ましくは 1~15 重量%である。尚、(A) 成分としてエポキシ (メタ) アクリレートとウレタン (メタ) アクリレートを併用する場合、両者は任意の割合で使用され、両者の総量として、上記 (A) 成分の使用範囲で使用される。

【0013】本発明の樹脂組成物には、(A) 及び (B) 成分以外の不飽和基含有化合物 (d) を使用することかできる。不飽和基含有化合物 (d) としては、例えば 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルポリオキシ (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェニルオキシエチル (メタ) アクリレート、フェニルオキシエチルオキシエチル (メタ) アクリレート、トリシクロデカンモノ (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレ

ト、トリメチロールプロパントリプロポキシトリ（メ
タ）アクリレート、グリセリントリプロポキシトリ（メ
タ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチル
グリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA
ポリエトキシジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリ
トールトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタ
エリスリトールペンタ及びヘキサ（メタ）アクリレー
ト、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレ
ート、ポリエステル（メタ）アクリレート等を挙げるこ
とができる。不飽和基含有化合物（d）の使用量は、本
発明の樹脂組成物中、好ましくは0～80重量％、より
好ましくは0～60重量％、更に好ましくは0～40重
量％である。

【0014】本発明の樹脂組成物には、更に必要に応じ
て、光重合開始剤、非反応性樹脂（例えば、石油樹
脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラスト
マー、アクリルポリマー、ブチルゴム等）、着色顔料、
重合禁止剤、可ソ剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、
紫外線吸収剤、有機溶剤、消泡剤、レベリング剤、カッ
プリング剤並びにその他の助剤類を併用することができ
る。光重合開始剤としては、例えば2-ジメチルアミ
ノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノ
ン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチル
アミノ安息香酸イソamil、p-ジメチルアミノベンゾ
アルデヒド等のアミン類があげられる。光重合開始剤
の使用量は、通常樹脂組成物中に、好ましくは0～15
重量％、さらに好ましくは0～10重量％程度である。

【0015】本発明の樹脂組成物は、上記の各成分を加
熱溶解もしくは混合や分散をすることにより調製するこ
とができる。

【0016】本発明の樹脂組成物の硬化は、エネルギー
線を照射することにより、常法で行うことができる。エ
ネルギー線として紫外線を使用する場合、例えば低圧又
は高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ
等を用いて紫外線を照射すればよい。エネルギー線とし
てX線や電子線を使用する場合、例えばX線照射装置や
電子線照射装置を用いてX線や電子線を照射すればよ
い。

【0017】本発明の樹脂組成物は、特に、無機ガラス
基板とする光ディスク用溝材（無機ガラス基板上に溝を
形成させるための樹脂組成物）、光ディスクの記録膜の
保護膜としてのオーバーコート剤、光ディスクのハード
コート剤等の光ディスク用として有用であるが、その他
の用途として、印刷インキ、塗料、ツヤニス、接着剤、
絶縁塗料等にも有用である。光ディスクに用いる場合、
本発明の樹脂組成物は光ディスク用樹脂組成物とも言い
うる。

【0018】本発明の物品は、上記の本発明の樹脂組成
物の硬化物からなる層（以下単に硬化層という）を有す
るものであれば特に制限はなく、例えば光ディスク、光

カード、ICカード、IDカード等があげられる。光デ
ィスクとしては、例えばCD（コンパクトディスク）、
LD（レーザーディスク）等の読込専用の光ディスクや
MO（光磁気ディスク）等の読込と書込のできる光デ
ィスクやDVD（デジタルバーサタイル又はビデオデ
ィスク）等があげられる。

【0019】本発明の樹脂組成物の硬化層を有する物品
の製法を、光ディスクを例にして述べると、例えば次の
ようにすればよい。本発明の光ディスク用樹脂組成物を
用いたガラス基板上の溝の形成は、スタンプ（金型）の
上に光ディスク用樹脂組成物を例えばスピコート法等
により塗布し、塗布面にガラス基板を空気が入らないよ
うにのせ、ガラス基板をとおして紫外線を照射して溝材
を硬化し、次いでスタンプをガラス基板より離型させる
ことにより、ガラス基板上に溝が形成される。スタンプ
の上に溝材を塗布する場合、その厚さは通常10～10
0μ程度とするのが好ましい。このようにして得られる
溝が形成された基板の上に金属（例えば、Gd、Tb、
Te、Ge、Au、Pt、Pb、Sb、Ti、Ag、S
e、TeO₂、Fe等の合金）を常法により蒸着させ記
録膜を形成させる。その後スピコート法等によりスパ
ッターリング膜（記録膜）上に光ディスク用樹脂組成物
（光ディスク用オーバーコート剤）を好ましくは2～7
μの厚さに塗布し、紫外線を照射してオーバーコート剤
を硬化することによりオーバーコート膜（保護膜）が形
成される。なお、これらの方法において、樹脂組成物の
硬化は、紫外線照射の代りに電子線照射によることもで
きる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説
明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

実施例1～3、比較例1

表1の配合組成にしたがって、本発明の、又は比較例の
樹脂組成物（光ディスク用樹脂組成物）を調製した。次
いで、清浄なソーダガラス基板にα-メタクリロキシプロ
ピルトリメトキシシラン1重量％入りイソプロピルアル
コールを塗布し、100℃で30分間加熱し、該シラン
の焼付処理を施した。このようにして調製された樹脂
組成物をニッケル板の上にスピコーターで塗布し、塗
布面にシラン処理ガラス板を気泡の入らない様にのせ、
高圧水銀灯（日本電池（株）製、2KW）によりガラス
面より照射し該組成物を硬化させた。これを用いて、耐
水性、耐ヒートショック性及び硬度について試験した。

（評価法）

耐水性：得られた基板を100℃の熱水に1時間、浸し
た後、基板上の硬化層の異常の有無を観察し
た。

○・・・全く異常がない。

×・・・白化、ハクリなどが発生している。

耐ヒートショック性：得られた基板を液体窒素中に5分

間、浸した後、基板の異常の有無を観察した。

○・・・全く異常がない。

×・・・クラック、ハクリなどが発生している。

硬度：該組成物をニッケル板の上に 2 mm の厚さで塗布

表 1

	実施例			比較例
	1	2	3	1
KAYARAD R-114 * 1		15	15	
KAYARAD UX-6101 * 2	30		15	30
トリメチロールオクタントリアクリレート	70	55	50	
KAYARAD R-604 * 3		30		
テトラヒドロフルフリルアクリレート			10	
トリメチロールプロパントリアクリレート			10	70
イルガキュア-184 * 4	3	3	3	3
耐水性	○	○	○	×
耐ヒートショック性	○	○	○	×
硬度	80	90	85	85

【0022】注) * 1 KAYARAD R-11

4：日本化薬（株）製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、エピコート 828）

とアクリル酸の反応物であるエポキシアクリレート

* 2 KAYARAD UX-6101：日本化薬（株）製、ウレタンアクリレート

* 3 KAYARAD R-604：日本化薬（株）製、5-エチル-2-（2-ヒドロキシ-1，1-ジメチルエチル）-5-（ヒドロキシメチル）-1，3-ジオキサジアカリレート

* 4 イルガキュア-184：チバ・ガイギー社製、

し、高圧水銀灯で N₂ ガス中で硬化し、この硬度を Shore D 硬化計で測定した。

【0021】

【表 1】

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、光重合開始剤

【0023】表 1 の評価結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、耐水性、耐ヒートショック性に優れ、硬度も良好である。

【0024】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、これを硬化して得られる硬化物の硬度が硬く、耐熱水性、耐ヒートショック性、透明性に優れ、光ディスク用溝材、光ディスク用オーバーコート剤、及び光ディスク用ハードコート剤等に特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09J 4/02	IBM		C09J 4/02	IBM
163/10	JBT		163/10	JBT
175/14			175/14	
G11B 7/24	526	8721-5D	G11B 7/24	526 B
	534	8721-5D		534 D
	541	8721-5D		541 K